

CLIPPEDIMAGE= JP408048509A

PAT-NO: JP408048509A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08048509 A

TITLE: PRODUCTION OF CARBONACEOUS POROUS BODY

PUBN-DATE: February 20, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUDA, YOSHIHISA

INT-CL (IPC): C01B031/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a producing method of a novel carbonaceous porous body exhibiting various useful physical properties large in specific surface area, good in electrical conductivity and thermal conductivity and having high temp. oxidation resistance., etc., as a functional material.

CONSTITUTION: A carbon porous body having a three-dimentional netlike structure is obtained by curing a composite body prepared by impregnating a liq. composition consisting of an org. liq. substance and an inorg. substance to a resin foam having the three-dimentional netlike structure and burning it in an inert gas atmosphere to carbonize, and a metal carbide is applied on the surface of this porous body. According to this method, the difference in coefficients of thermal expansion between the porous body and the metal carbide applied on the surface to improve high temp. oxidation resistance and function can be adjusted due to the use of this carbon porous body having the three-dimentional netlike structure obtained burning, etc., of the composite body

prepared by impregnating the liq. composition, and the metal carbide is applied on the surface of the carbon porous body without peeling and defect.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

----- KWIC -----

Document Identifier - DID:

JP 08048509 A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-48509

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)IntCl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 31/02

1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-184612

(22)出願日 平成6年(1994)8月5日

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72)発明者 須田 吉久

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭素質多孔体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 比表面積が大きく、良導電性、良熱伝導性であり、高温耐酸化性を有する等、機能性材料としての種々の有用な物性を示す新規な炭素質多孔体の製造方法を提供する。

【構成】 三次元網目構造を有する樹脂フォームに、有機液状物質と無機物質とからなる液状組成物を含浸させた複合体を、硬化後不活性ガス雰囲気中で焼成、炭素化することにより三次元網目構造炭素質多孔体を得、この三次元網目構造炭素質多孔体の表面に、金属炭化物を被覆する炭素質多孔体の製造方法。

【効果】 液状組成物を含浸させた複合体の焼成等により得られる三次元網目構造炭素質多孔体により、高温耐酸化性や機能向上のために表面に被覆する金属炭化物との熱膨張係数の差が調整可能となり、炭素質多孔体表面に金属炭化物が剥離、欠損なく被覆することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元網目構造を有する樹脂フォームに、有機液状物質と無機物質とからなる液状組成物を含浸させた複合体を、硬化後不活性ガス雰囲気中で焼成、炭素化することにより三次元網目構造炭素多孔体を得、この三次元網目構造炭素多孔体の表面に、金属炭化物を被覆することを特徴とする炭素質多孔体の製造方法。

【請求項2】 前記有機液状物質が、不活性ガス雰囲気中で焼成により5%以上の炭素残査収率を示す有機物質の初期縮合物又は溶剤で溶解したものからなる請求項1記載の炭素質多孔体の製造方法。

【請求項3】 前記無機物質が、黒鉛ウイスカ、高配向性気相熱分解黒鉛(HOPG)、キッシュ黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック微粉末からなる群より選ばれた少なくとも一種からなる請求項1記載の炭素質多孔体の製造方法。

【請求項4】 前記焼成、炭素化が、不活性ガス雰囲気中で、500~2500℃の温度に加熱処理するものである請求項1記載の炭素質多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規炭素質多孔体の製造方法に関し、より詳しくは、導電性材料、熱伝導性材料、蓄熱材料、電極材料、磁性材料を初めとする高機能性炭素材料として有用な、多孔体表面が金属炭化物で被覆されている炭素質多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素材料は、比重が小さく、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性に優れ、電気伝導性、熱伝導性、潤滑性、耐放射線性、生体親和性等ユニークな性質を有している。これらの特性を生かして、工業用材料として、製網用電極、放電加工用電極、発熱体、抵抗体、カーボンブラック、メカニカルシール、軸受け、モールド、耐火物、高温用治具、化学工業用耐食材、原子炉用黒鉛材等幅広く使われている。しかし、最近の宇宙・航空工学、エネルギー工学、電子工学、機械工学、生体工学等の先端技術の著しい進歩と共に、炭素材料に対しても、その性能の飛躍的向上あるいは新たな機能が求められており、従来の炭素材料ではこれらに対応するのが困難となっている。

【0003】最近、これらのニーズにこたえるため、新たな炭素材料、新たな製造法による炭素材料が開発されてきた。更に、これらの炭素材料では対応できない高強度、耐酸化性、耐摩耗性、不浸透性、高韌性、高純度化に対しては、それぞれの目的に応じて炭素と合成樹脂、金属、ガラス、セラミックスあるいは炭素繊維等との複合化が進められている。

【0004】一般に、炭素材料の酸化防止及び耐熱性、電気伝導性、熱伝導性等の特性改善を目的として、セラミックス材料によるコーティングが行なわれている。コ

2

ーティング材料としては、金属炭化物、金属窒化物、金属ホウ化物、金属酸化物があるが、中でも金属炭化物は炭素材との熱膨張係数が近く、熱衝撃による剥離が少ないためコーティング材料に適している。この炭素材表面に金属炭化物を被覆する被覆方法としては、炭素材料を金属炭化物を生成する金属酸化物と接触させる接触法、若しくは、炭素材料の表層部を高温に保持しておき金属酸化物のガスと反応させて金属炭化物に転換させる転換法、または、原料ガスの反応あるいは分解により生成した金属炭化物を炭素材料表面に析出させる化学蒸着法(以下、「CVD法」という)等が一般に行なわれている。

【0005】しかしながら、上記接触法の場合は処理が容易ではあるが被膜の厚さが薄いので厚く緻密な物を作製しにくい等の課題を抱えており、また、上記転換法の場合は、被膜の厚さを単位迄厚くすることができるが、金属炭化物層は製法上多孔質となり易いという課題があり、さらに、上記CVD法では金属炭化物被膜は非常に緻密であるが被膜の厚さが数十~数百μmと薄い物しかできないという課題があり、しかも、これらの三つの方法の最大の課題は、基材となる炭素材料と金属炭化物の熱膨張係数に差があるために、熱衝撃により炭素材料表面から金属炭化物が剥離することにあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術の課題を解決すべく、すなわち、熱衝撃により炭素材料表面から金属炭化物が剥離することがなく、高温酸化雰囲気中でも使用可能であり、かつ良導電性、熱伝導率等の有用な特性を示す金属炭化物で被覆された炭素質多孔体を工業的に製造する炭素質多孔体の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために、これまでの炭素のみで構成されている炭素多孔体の製造方法の課題を解決すべく鋭意検討した結果、三次元網目構造を有する樹脂フォームに、特定の液状組成物を含浸させた複合体を、硬化後特定の雰囲気中で焼成、炭素化することにより三次元網目構造炭素多孔体を得、この炭素多孔体に金属炭化物を被覆することにより目的の炭素質多孔体の製造方法を得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、

【0008】本発明の炭素質多孔体の製造方法は、三次元網目構造を有する樹脂フォームに、有機液状物質と無機物質とからなる液状組成物を含浸させた複合体を、硬化後不活性ガス雰囲気中で焼成、炭素化することにより三次元網目構造炭素多孔体を得、この三次元網目構造炭素多孔体の表面に、金属炭化物を被覆することを特徴とする。前記有機液状物質は、不活性ガス雰囲気中で焼成により5%以上の炭素残査収率を示す有機物質の初期縮合物又は溶剤で溶解したものからなるものが好まし

い。前記無機物質は、黒鉛ウイスカ、高配向性気相熱分解黒鉛(HOPG)、キッシュ黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック微粉末からなる群より選ばれた少なくとも一種からなるものが好ましい。前記焼成、炭素化は、不活性ガス雰囲気中で、500～2500℃の温度に加熱処理することが好ましい。なお、本発明で規定する「不活性ガス雰囲気中」とは、焼成、炭素化処理において、反応容器中の気相をアルゴンガス等の希ガス又は窒素ガス等、系の物質と反応しない不活性ガスで満たし、酸素ガスなどによる余分な、あるいは有害な影響を与えないようにした気相の状態をいい、業界において常用される不活性雰囲気中又は非酸化性雰囲気中をも包含するものである。

【0009】

【作用】本発明では、炭素多孔体の耐酸化性、電気伝導性、熱伝導性等の特性改善を、炭素多孔体の表面に金属炭化物膜を被覆することにより行ない、炭素多孔体と金属炭化物の熱膨張の違いに伴う、炭素多孔体の表面からの金属炭化物の剥離、亀裂の防止を、黒鉛等の無機物質とバインダー炭素の組成割合を変えること、すなわち炭素多孔体の熱膨張係数を調整することにより解決したものであり、これにより、耐熱性及び電気伝導性、熱伝導性等の特性を改善した多孔質炭素体の製造を可能としたものである。

【0010】以下に、本発明の内容を具体的に説明する。本発明の炭素質多孔体の製造方法は、三次元網目構造を有する樹脂フォームに、有機液状物質と無機物質とからなる液状組成物を含浸させた複合体を、硬化後不活性ガス雰囲気中で焼成、炭素化することにより三次元網目構造炭素多孔体を得、この三次元網目構造炭素多孔体の表面に、金属炭化物を被覆することを特徴とするものである。本発明で用いる三次元網目構造を有する樹脂フォームとは、三次元網目構造を有し気孔率20～99%、好ましくは、50～97%のウレタンフォーム、フェノールフォーム等の熱硬化性樹脂フォームである。

【0011】本発明で用いる有機液状物質とは、不活性ガス雰囲気中での焼成により5%以上の炭素残渣収率を示す有機物質であり、常温で液状を示さない物はその物質の初期縮合物や溶剤を用いて液状とする物である。具体的には、三次元架橋を持つ有機樹脂材料や、固相炭化する天然有機材料等であり、例えば、有機高分子物質および、そのモノマー・オリゴマー類、タール・ピッチ類、乾留ピッチ類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の初期重合体類等の一種又は二種以上の混合物が挙げられる。尚、炭素残渣収率が5%未満であると、強度が弱く、構造の維持が困難となり、好ましくない。

【0012】ここで、上記有機高分子物質としては、後記する熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂以外の物質で、例えば、リグニン、セルロース、トラガントガム、アラビアガム、天然ガム及びその誘導体、糖類、キチン、キ

トサン等のごとき縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ化合物及び、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ジニトロナフタレン、ピレン、ピラントロン、ピオラントロン、ベンゾアントロン等から誘導されるインダスレン系建築染料及びその中間体等が用いられる。

【0013】上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、等の通常の熱可塑性樹脂及びポリフェニレンオキサイド、ポリバラキシレン、ポリスルホン、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリオキサジアゾール等が用いられる。

【0014】上記熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、コパナ樹脂等が用いられ、加熱により流動すると共に、分子間架橋を生じ三次元化して硬化し、特別の炭素前駆体化処理を行なうことなく高い炭素残渣収率を示す物が挙げられる。

【0015】上記ピッチ類としては、例えば、石油ピッチ、コールタールピッチ、アスファルト、及び、これらのピッチ類や合成樹脂などの炭化水素化合物の乾留ピッチ(400℃以下の処理物で、炭素残渣収率が75%～95%)に架橋を目的とした酸化処理などの難黒鉛化処理を施した物が挙げられる。

【0016】本発明で用いる無機物質としては、例えば、黒鉛ウイスカ、高配向性気相熱分解黒鉛(HOPG)、キッシュ黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維等の微粉末の一種又は二種以上の混合物が用いられる。

【0017】本発明で用いる液状組成物は、上記一種又は二種以上の有機液状物質と無機物質とを混合機等で混合することにより得られる。金属炭化物の熱膨張係数、例えば、炭化ケイ素(SiC)は $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度、炭化チタン(TiC)は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度、炭化ハフニウム(HfC)は $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度等である。一方、通常の炭素材の熱膨張係数は $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であるが、黒鉛の場合は基底面では $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、c軸方向は $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度である。このため、熱膨張係数を調節するために用いる無機物質としては、上記黒鉛類が調節しやすく好ましい。また、その際の配合量は、多孔体の形状と含浸方法により異なるが液状組成物の1～90重量%、好ましくは5～30重量%である。

【0018】本発明の製造方法は、まず、前記三次元網目構造を有する樹脂フォームに、前記有機液状物質と無機物質とからなる液状組成物を含浸させる。含浸方法としては、三次元網目構造を有する樹脂フォームを液状組成物中に浸漬し、必要に応じて加熱、減圧、加圧等の条

5

件下で含浸させることにより行うことができる。次いで、この樹脂フォームの表面から浸透しないでいる余剰液状組成物を除去した後、複合体を硬化させる。ここでの硬化操作は、熱硬化性樹脂を使用した液状組成物を用いる場合には樹脂を硬化反応させることであり、溶剤を使用した液状組成物では溶剤を除去する操作を行なうものである。

【0019】次に、硬化操作の終わった複合体を、炭素前駆体処理し、得られた炭素前駆体を窒素、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で、500℃以上の温度で、好ましくは800℃以上、更に好ましくは1000℃以上に加熱昇温し、炭素化する。焼成温度の上限は制限が無く、必要に応じて3000℃程度に至るまで加熱しても良く、好ましくは、2500℃程度である。昇温速度は、500℃迄は3~100℃/h、好ましくは5~50℃/hで焼成するのが適当で、昇温速度が大きいほど最終生成物の強度が低下する欠点を有する。従って、500℃迄は100℃/h以上の昇温速度を避けた方が良く、500℃以上については、加熱方法によるところが大きい。昇温速度は特に制限がない。以上の方法によって得られた三次元網目構造炭素多孔体は、液状組成物中の有機物質や無機物質種類及び配合組成により収縮率は異なるが、元の樹脂フォームの形状を忠実に維持した物である。

【0020】次いで、得られた炭素多孔体の表面に金属炭化物を被覆する。金属炭化物の被覆方法としては、金属炭化物を生成する金属酸化物を接触させる接触法、炭素材料の表層部を高温に保持しておき金属酸化物のガスと反応させて金属炭化物に転換させる転換法、原料ガスの反応あるいは分解により生成した金属炭化物を炭素材料表面に析出させるCVD法が挙げられる。本願発明では、いずれの金属炭化物被覆方法も使用可能であるが、好ましくは、接触法やCVD法であり、多孔体の内部迄十分な被覆が可能かつ工業的に容易に行なえることから接触法がより好ましい。

【0021】炭素多孔体の表面に被覆する金属炭化物とは、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ハフニウム、炭化ホウ素等が挙げられるが、高温耐酸化性や熱伝導率特性の向上するために炭化ケイ素が好ましい。このようにして目的とする表面を金属炭化物で被覆した炭素質多孔体を得ることができる。

【0022】本発明で得られた表面を金属炭化物で被覆した炭素質多孔体は、熱衝撃により炭素材料表面から金属炭化物が剥離することがなく、高温酸化雰囲気中でも使用可能であり、比表面積が大きく、耐熱性及び電気伝導性、熱伝導性等の特性を改善したものであり、高温耐酸化性を有する等、導電性材料、熱伝導性材料、蓄熱材料、電極材料、磁性材料を初めとする高機能性炭素材料として有用なものである。

【0023】

6

【実施例】次に、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何等限定されるものではない。

【0024】（実施例1）炭素多孔体を作製するために以下の操作を行なった。フラン樹脂初期縮合物（日立化成社製 ヒタフランVF-302）75重量%に、乾留ピッチ（呉羽化学工業社製 KH-1P）5重量%、平均粒径1μmの天然鱗状黒鉛微粉末（日本黒鉛社製 CSSP-B）10重量%、カーボンブラック（電気化学社製化デンカブラック）10重量%を加え、ミキサーで混合して液状組成物を調製した。次いで、三次元網目構造を有し気孔率60%のポリウレタンフォームに上記液状組成物を含浸させた。余剰の液状組成物を取り除いた後100℃乾燥機中で3時間かけ硬化反応させた。次に、180℃乾燥機中で10時間かけ炭素前駆体処理を行なった。この前駆体処理物を、窒素ガス中で500℃迄を20℃/hの昇温速度で昇温し、その後1000℃迄を100℃/hで昇温し、1000℃で3時間保持した後自然冷却して炭素多孔体を得た。

【0025】次に、得られた炭素多孔体表面を金属炭化物で被覆するため以下の操作を行なった。黒鉛製の容器の中に、アルミナ、ケイ素、炭化ケイ素の粉末を入れ、その中に炭素多孔体を埋め込み、これを窒素ガス中で1550℃迄昇温し、2時間保持した後自然冷却して炭素質多孔体を得た。

【0026】得られた炭素質多孔体の耐酸化性を確認するために、1500℃に加熱した酸化雰囲気炉中に2時間保持した後に取り出して重量変化を測定したが重量変化は認められなかった。また、得られた炭素質多孔体を酸化雰囲気中で1200℃迄昇温した後に室温迄急冷却する熱サイクル試験を10回行ない耐熱応力性能を調べたが、外観上に亀裂・剥離は認められなかった。次に、得られた炭素質多孔体表面をX線回折測定したところ炭化ケイ素を確認できた。また、炭素質多孔体断面をエネルギー分散型X線分光器（EDX）により観察したところ40μm厚みの炭化ケイ素層が確認できた。尚、炭素多孔体と表面に炭化ケイ素層が被覆された炭素質多孔体の熱伝導率を定常法および比較法熱流計法により測定したところ、炭素多孔体の熱伝導率は10W/mKであり、炭化ケイ素層が被覆された炭素質多孔体では60W/mKと熱伝導率の向上もみられた。

【0027】（実施例2）炭素多孔体を作製するために以下の操作を行なった。塩素化塩化ビニル樹脂（日本カーバイド社製 T-742）70重量%をテトラヒドロフラン中に溶かし液状体とし、この中に、乾留ピッチ（呉羽化学工業社製 KS）5重量%、平均粒径3μmのキッシュ黒鉛微粉末（興和精鉱社製 KH）15重量%、カーボンブラック（電気化学社製化デンカブラック）10重量%を加え、ミキサーで混合して液状組成物を調製した。次いで、三次元網目構造を有し気孔率80

7

%のポリウレタンフォームに上記液状組成物を含浸させた。余剰の液状組成物を取り除いた後100℃乾燥機中で2時間、120℃中で2時間、140℃中で2時間、160℃中で2時間、180℃中で10時間かけ炭素前駆体処理を行なった。この前駆体処理物を、窒素ガス中で500℃迄を15℃/hの昇温速度で昇温し、その後1000℃迄を50℃/hで昇温し、1000℃で3時間保持した後自然冷却して炭素多孔体を得た。

【0028】次に、得られた炭素多孔体表面を金属炭化物で被覆するため以下の操作を行った。黒鉛製の容器の中に、アルミナ、ケイ素、炭化ケイ素の粉末を入れ、その中に炭素多孔体を埋め込み、これを窒素ガス中で1600℃迄昇温し、3時間保持した後自然冷却して炭素質多孔体を得た。

【0029】得られた炭素質多孔体の耐酸化性を確認するために、1500℃に加熱した酸化雰囲気炉中に2時間保持した後に取り出して重量変化を測定したが重量変化は認められなかった。また、得られた炭素質多孔体を酸化雰囲気中で1200℃迄昇温した後に室温迄急冷却する熱サイクル試験を10回行ない耐熱応力性能を調べたが、外観上に亀裂・剥離は認められなかった。次に、得られた炭素質多孔体表面をX線回折測定したところ炭化ケイ素を確認できた。また、炭素質多孔体断面をエネルギー分散型X線分光器(EDX)により観察したところ

8

ろ50μm厚みの炭化ケイ素層が確認できた。尚、炭素多孔体と表面に炭化ケイ素層が被覆された炭素質多孔体の熱伝導率を定常法および比較法熱流計法により測定したところ、炭素多孔体の熱伝導率は12W/mKであり、炭化ケイ素層が被覆された炭素質多孔体では70W/mKと熱伝導率の向上もみられた。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、接触法や化学蒸着法(CVD法)等の表面被覆方法を利用して従来の炭素材の表面に金属炭化物を被覆する際に問題となっていた、被覆材の熱応力による剥離、亀裂等を、基材となる炭素多孔体を作製する際に、黒鉛等と樹脂炭素との割合を検討し、熱膨張係数を調整することにより制御できるようになったので、高温中でも剥離、亀裂等のない金属炭化物の被覆された炭素質多孔体を得ることが可能となった。

【0031】さらに、熱伝導率、電気伝導性が良い黒鉛等の無機物質が均質に複分散した炭素多孔体上に金属炭化物が被覆しているため、従来の炭素多孔体に比較して耐酸化性に優れる上、熱伝導率等が向上するなど優れた特性を有した炭素質多孔体を得ることができ、そのため、蓄熱装置中の潜熱蓄熱材料等の保持材料の製造方法として有用である。